

Прекурсоры без гидроксипарилэтинового фрагмента демонстрируют такую же коротковолновую люминесценцию, что и соединения **1**. Предполагаемый механизм люминесценции A^* обусловлен внутримолекулярным фотоиндуцированным переносом электронной плотности (photoinduced charge transfer – PCT). При дальнейшем возбуждении другой длиной волны происходит перенос заряда с образованием иона D^* , при этом в димерах возможна реабсорбция по Фёрстеровскому типу (FRET).

Длинноволновая люминесценция у прекурсоров не наблюдается, что позволяет отнести её к стирильному фрагменту. Можно предположить, что механизм длинноволновой люминесценции относится к внутримолекулярному переносу протона в возбуждённом состоянии (intramolecular proton transfer in the excited state – ESIPT), характерный для *орто*-замещённых фенолов [2,3]. Для такого типа люминесценции характерно значение стокового сдвига $\Delta k > 6000 \text{ см}^{-1}$, в то время как стоков сдвиг соединений **1** больше 6500 см^{-1} . Другой характерной чертой механизма ESIPT является значительный батофлуорный сдвиг длинноволновой полосы люминесценции по сравнению с аналогами без этого механизма. Такой сдвиг наблюдается у соединений **1** по сравнению с аналогами, не содержащими макрогетероцикл [1]. Таким образом, мы предлагаем механизм люминесценции с образованием цвиттерионов B^* и C^* .

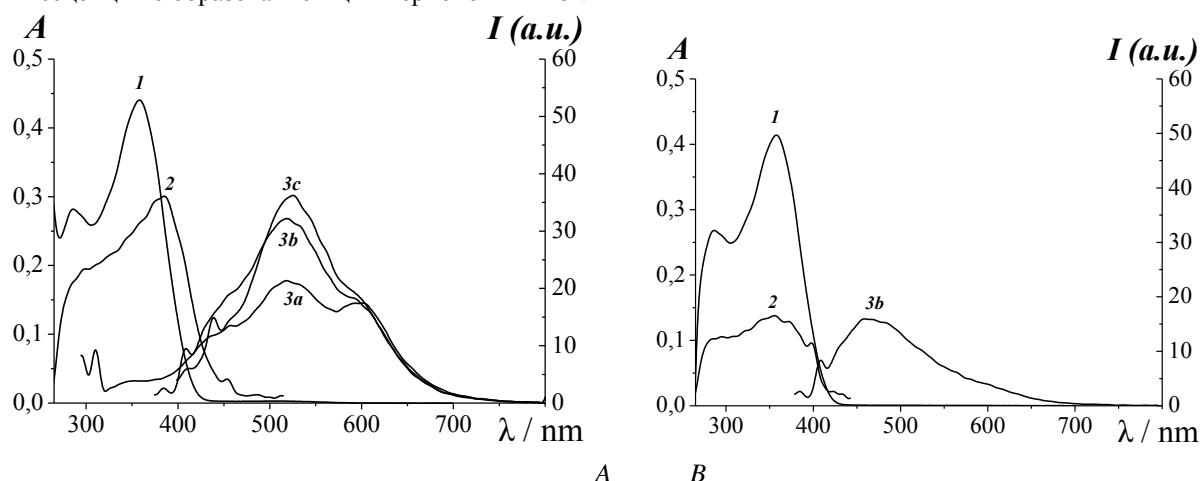


рис. 2. Спектры поглощения (1), возбуждения (2) и испускания (3a – возбуждение 284 нм, 3b – возбуждение 364 нм, 3c – возбуждение 388 нм) соединения **1** в нейтральной (A) и кислой (CH_3COOH) (B) среде.

Эта работа поддерживается РФ (грант 16-13-10435)

Список публикаций:

1. И. Г. Овчинникова, Г. А. Ким, Е. Г. Маточкина, М. И. Кодесс, Н. В. Барыкин, О. С. Ельцов, Э. В. Носова, Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин, *Фотохромизм (E)-2-(2'-гидроксипарилэтил)-3-фенилхинолин-4(3H)-онов*, Изв. АН: Серия химическая, 2014, № 11, 2467.
2. Ungaro R., El Haj B., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1976. 98 (17), p. 5198–5202.
3. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, p. 8803–8817

Конверсия 8-МОП в этанольном растворе под воздействием облучения эксилламп XeBr и KrCl в присутствии H_2O_2

Краюхина Влада Сергеевна

Брянцева Наталья Геннадьевна, Чайковская Ольга Николаевна

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Брянцева Наталья Геннадьевна, Чайковская Ольга Николаевна

krayvlada0523@mail.ru

Кумарины, в частности, псоралены (фурокумарины) находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, например, многие кумарины, обладающие интенсивной флуоресценцией, используются для создания флуоресцентных меток, оптических отбеливателей, лазерно-активных сред и органических светодиодов. Изменение структуры фуокумаринов привело к созданию слабо флуоресцирующих соединений, обладающих хорошими фотосенсибилизирующими свойствами.

Целью работы является изучение влияния длины волны облучения на фотоиндуцированную деградацию 8-метоксипсоралена в присутствии H_2O_2 .

Экспериментальные данные, полученные для 8-МОП при воздействии излучением 283 нм (рис.1а), хорошо согласуются с уравнением (1). Параметр a – очень мал в большинстве экспериментов и b – находится в интервале от 0 до 1.

$$X = 1 - \frac{1}{(1 - at^b)} \quad (1)$$

При воздействии излучением 222 нм резко меняется зависимость фототрансформации 8-МОП в присутствии H_2O_2 . Рост кривых на рис. 1б, по-видимому, связан с испарением этанола в процессе облучения. Добавление этанола до первоначального объема в течение 60 мин облучения приводит либо к восстановлению начального значения интенсивности поглощения, либо к его слабому падению для случая максимальной добавки H_2O_2 . Таким образом, добавление H_2O_2 приводило к увеличению скорости распада 8-МОП (рис. 1) по сравнению с контрольным вариантом (этанол) при воздействии излучением XeBr эксилампы. Характер зависимости кривых на рис. 1а при увеличении концентрации H_2O_2 указывает на то, что в системе происходит накопление фотопродукта 8-МОП при воздействии излучением XeBr эксилампы. Факт фотоокислительного распада 8-МОП зафиксирован для максимальной концентрации H_2O_2 в системе. Подтверждением этому служит анализ зависимости скорости убыли на рис. 2б (кривая 5). Характер зависимости указывает на то, что в системе идет накопление фотопродукта распада 8-МОП.

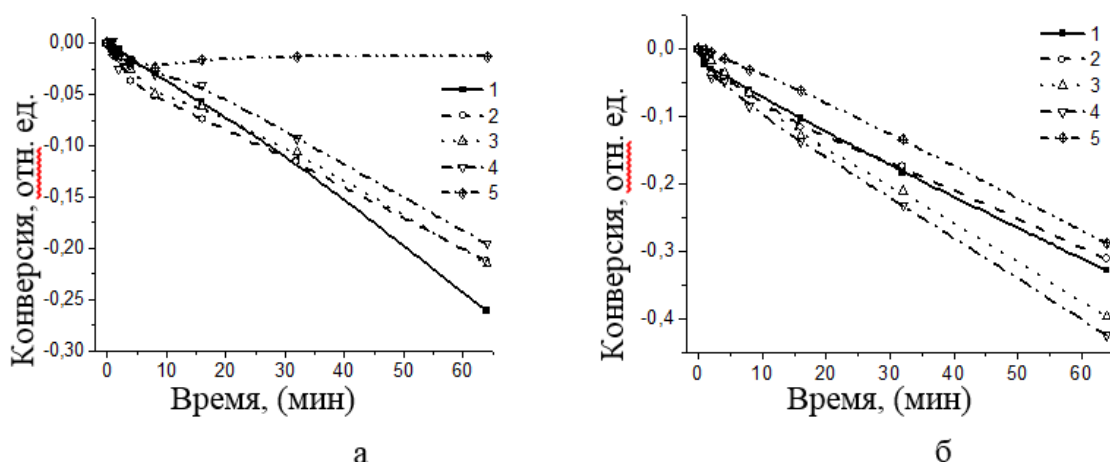


рис. 1. Зависимость конверсии 5-МОП в этанольном растворе от времени облучения XeBr эксилампой (а) и KrCl эксилампой (б) в присутствии H_2O_2 : 1 – 0; 2 – $1,44 \cdot 10^{-4}$ М; 3 – $2,88 \cdot 10^{-4}$ М; 4 – $5,76 \cdot 10^{-4}$ М; 5 – $1,15 \cdot 10^{-3}$ М.

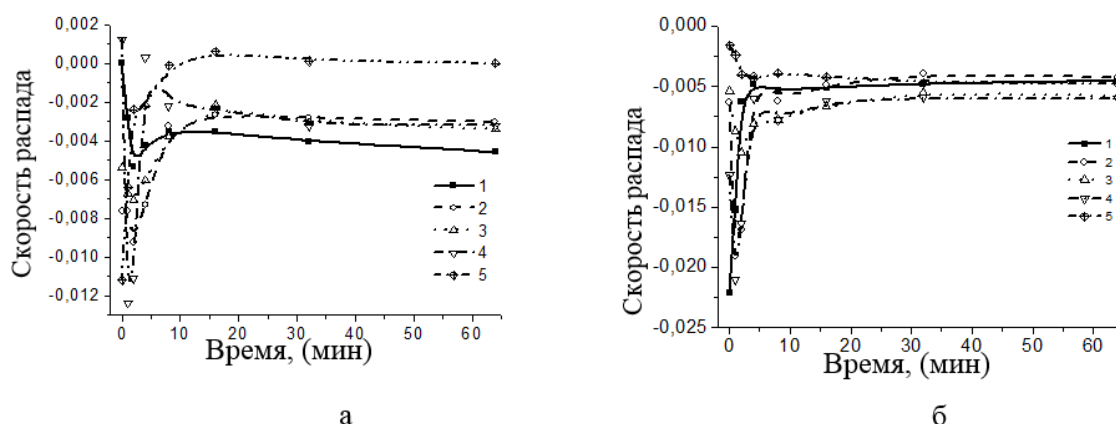


рис. 2 Скорость распада 8-МОП в этанольном растворе после облучения XeBr эксилампой (а) и KrCl эксилампой (б) в присутствии H_2O_2 : 1 – 0; 2 – $1,44 \cdot 10^{-4}$ М; 3 – $2,88 \cdot 10^{-4}$ М; 4 – $5,76 \cdot 10^{-4}$ М; 5 – $1,15 \cdot 10^{-3}$ М

Из анализа характера полученных кривых зависимости скорости распада от времени под действием излучения видно, что максимальная скорость, как и в предыдущем случае (при добавлении H_2O_2 в растворы 8-МОП в этаноле) наблюдается при воздействии XeBr излучения. Вид кривых - это обычная зависимость для

кинетики в статической системе: сначала скорость увеличивается, проходит максимум и плавно спадает во времени.

При воздействии излучением KгCl эксилампы скорость распада 8-МОП максимальна при концентрации H₂O₂ 1,44x10⁻⁴ М, а затем зафиксировано уменьшение скорости реакции. Видно, что длина волны облучения изменяет скорость распада и кинетику реакции разложения 8-МОП.

В данной работе проведено исследование эффективности фоторазложения 8-МОП в присутствии H₂O₂. Экспериментальные данные показали, что при воздействии излучением ХеВг (λ_{изл}=283нм) эксилампы в присутствии H₂O₂ формируется первичный фотопродукт трансформации 8-МОП в реакции, соответствующей кинетической модели на основе первого порядка кинетики. Максимальное удаление 8-МОП происходит при соотношении начальных концентраций [8-МОП]:[H₂O₂]=1:3 после 60 мин облучения. При воздействии излучением KгCl (λ_{изл}=222нм) эксилампы механизм распада 8-МОП соответствует кинетической модели на основе псевдо первого порядка кинетики за счет появления в системе фотопродукта, который за время облучения распадается на вторичные соединения. Тем не менее, удаление 8-МОП происходит при соотношении начальных концентраций [8-МОП]:[H₂O₂]=1:10 после 60 мин облучения.

Численные оценки влияния многократного рассеяния и ветрового волнения на формирование сигнала лазерного батиметра

Креков Михаил Георгиевич

Лисенко Андрей Александрович, Шаманаев Виталий Сергеевич

Бабченко Светлана Владимировна

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Лисенко Андрей Александрович

mikhailkrekov@gmail.com

Как результат решения методом Монте-Карло нестационарного уравнения переноса получены оценки эхосигналов для лазерного лоатора, размещённого на борту летательного аппарата и предназначенного для зондирования системы «атмосфера – океан». Оценки выполнены для различных типов морских вод с учетом влияния границы раздела «вода-воздух», вклада многократного рассеяния лазерного излучения морской водой и отражения сигнала от морского дна в зависимости от глубины и степени поверхностного микроволнения моря. Решение нестационарного уравнения переноса [1] с учетом модели отражения сигнала от взволнованной поверхности выполнено для граничных условий, соответствующих моностатическому лазерному лоатору с длиной волны $\lambda = 0,53$ мкм. Моделирование влияния взволнованной границы раздела «воздух–вода» на составляющую сигнала, отраженного морской поверхностью, было выполнено на основе фасеточной модели [2,3], рассматривающей поверхность как набор случайно ориентированных микроплощадок воды с центрами в одной горизонтальной плоскости. В численном эксперименте нами были использованы индикатрисы рассеяния $\beta(\varphi)$ и оптические коэффициенты взаимодействия (a , b , c), полученные Петцольдом для пятнадцати типов морской воды (P01–P15) [4,5] по измерениям, проведенным в районе южного побережья штата Калифорния (США, Сан Диего) и вблизи Багамских островов. Полагалось, что источник с расходимостью $\varphi_s = 1$ мрад излучает гауссов импульс произвольной длительности; эхосигнал регистрируется фотоприемником с набором углов поля зрения $\varphi_d = 1–15$ мрад. Лидар удален от поверхности воды на высоту $H_0 = 200$ м. Слой атмосферы, находившийся между приемником и водной поверхностью, не учитывался. Скорость ветра задавалась в интервале 0,1 – 25 м/с. Отражение от дна, находящегося на глубине 50 м от поверхности воды происходит по закону Ламберта с показателем отражения 0.1 (серое дно). Расчёты были проведены для единичных параметров лидарной системы.

На рис. 1 приведены результаты сравнения эхосигналов для трех углов приема $\varphi_{d1} = 5$ мрад (кривая 1), $\varphi_{d2} = 10$ мрад (кривая 2), и $\varphi_{d3} = 15$ мрад (кривая 3). Показатель ослабления морской воды соответствует случаю P15 по классификации Петцольда ($a = 0,085$ м⁻¹, $b = 0,008$ м⁻¹, $c = 0,093$ м⁻¹, $w = 0,086$), т.е., вода весьма прозрачная, примерно соответствует воде типа Кораллового моря (Австралия). Длительность лазерного импульса 20 нс. Скорость ветра 1 м/с. Для такой «простой» ситуации общий динамический диапазон уменьшения сигнала составляет 8 порядков величины для минимального поля зрения (5 мрад), 7,5 порядков для 10 мрад, и 7 порядков для 15 мрад. Здесь сказывается возрастание доли многократного рассеяния в сигнале. Первоначальный всплеск интенсивности до глубины нескольких метров вызван зеркальным френелевским отражением от поверхности и по длительности равен длительности зондирующего лазерного импульса – 20 нс. Динамический диапазон оценивался от самой поверхности воды до слоя воды, непосредственно примыкавшего ко дну. Максимум сигнала от дна превосходит сигнал от предшествующих слоев воды на 1–1,5 порядка. На рис. 2 приведены результаты расчета эхосигналов для морских вод типа P04 по классификации Петцольда. Скорость